

Термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана LaMnO_3 , легированном 5 ат.% Ва

© В.Д. Седых¹, В.С. Русаков², В.В. Кведер¹, Г.Е. Абросимова¹, В.И. Кулаков¹, И.Е. Курицына¹

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: sedykh@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 8 апреля 2014 г.)

Методом мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные переходы в соединении $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, легированном 5 ат.% Ва, отожженном в вакууме и охлажденном при разных условиях: очень быстрое (закалка в жидкий азот), быстрое и медленное охлаждение до комнатной температуры. Экспериментально показано, что ромбоэдрическая структура ($\delta > 0$) синтезированного соединения при вакуумном отжиге с последующим быстрым охлаждением сначала переходит в смесь из трех орторомбических фаз $PnmaI$, $PnmaII^*$ и $PnmaII$ со стехиометрическим составом по кислороду ($\delta = 0$). Затем в зависимости от длительности вакуумного отжига наблюдается необычное флуктуационное изменение парциального соотношения фаз. Флуктуации исчезают при медленном охлаждении и закалке образца.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-02-00303-а).

1. Введение

В манганитах лантана, меняя условия синтеза и термообработки, можно получать набор структурных модификаций, основными из которых являются ромбоэдрическая (пространственная группа $R\bar{3}c$) и две орторомбические (общая пространственная группа $Pnma$) фазы.

В нашей предыдущей работе [1] мы показали, что ромбоэдрическая структура поликристаллического манганита лантана $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$, легированного барием, синтезированного методом золь-гель, при вакуумном отжиге переходит в смесь трех орторомбических фаз, имеющих стехиометрический состав. Дальнейший вакуумный отжиг приводит к флуктуационному изменению парциального соотношения орторомбических фаз в зависимости от длительности отжига.

Марганец в манганитах лантана имеет смешанную валентность: Mn^{3+} (ян-теллеровский ион) и Mn^{4+} . Соединения с ян-теллеровскими ионами обычно характеризуются сильными искажениями решетки и сильной корреляцией решеточной и электронной подсистем [2].

При введении двухвалентной примеси бария, замещающей трехвалентный лантан, в решетке образуются кислородные вакантные места. Поэтому уже при синтезе на воздухе часть ионов Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , и кислород, приходящий с Mn^{4+} , занимает в первую очередь эти вакантные места в решетке, а затем уже междузельные позиции.

В настоящей работе методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные превращения в легированном барием манганите лантана $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$, в зависимости от условий охлаждения образца (очень быстрое — закалка

в жидкий азот, быстрое и медленное охлаждение до комнатной температуры) после вакуумного отжига.

2. Эксперимент

Поликристаллический образец $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{MnO}_{3+\delta}$ получен золь-гель методом на воздухе. Для мессбауэровских исследований во время синтеза в образец был введен мессбауэровский изотоп ^{57}Fe (2 ат.%). Синтез соединения подробно описан в работе [3].

Образцы отжигались в вакууме при 650°C (10^{-3} Torr) с разной длительностью. После вакуумных отжигов охлаждение образцов было проведено трех режимах при непрерывной вакуумной откачке реактора с образцом. Первый режим — быстрое охлаждение после вакуумного отжига, когда реактор с образцом после отжига вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры. Второй режим — медленное охлаждение до комнатной температуры, скорость охлаждения 50°C/h . Третий режим — очень быстрое (закалка в жидкий азот) охлаждение образца после вакуумного отжига.

Соотношение валентных состояний марганца $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ определялось методом иодометрического титрования.

Мессбауэровские измерения проведены при комнатной температуре на поликристаллических образцах на спектрометре CM 1101, работающем в режиме постоянного ускорения.

Съемка дифрактограмм порошковых образцов проводилась на дифрактометре Siemens D-500 ($\text{CuK}\alpha_1$ - и $\text{CoK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. Расчет параметров решетки выполнен по программе PowderCell (Werner Kraus & Gert Nolze, BAM Berlin).

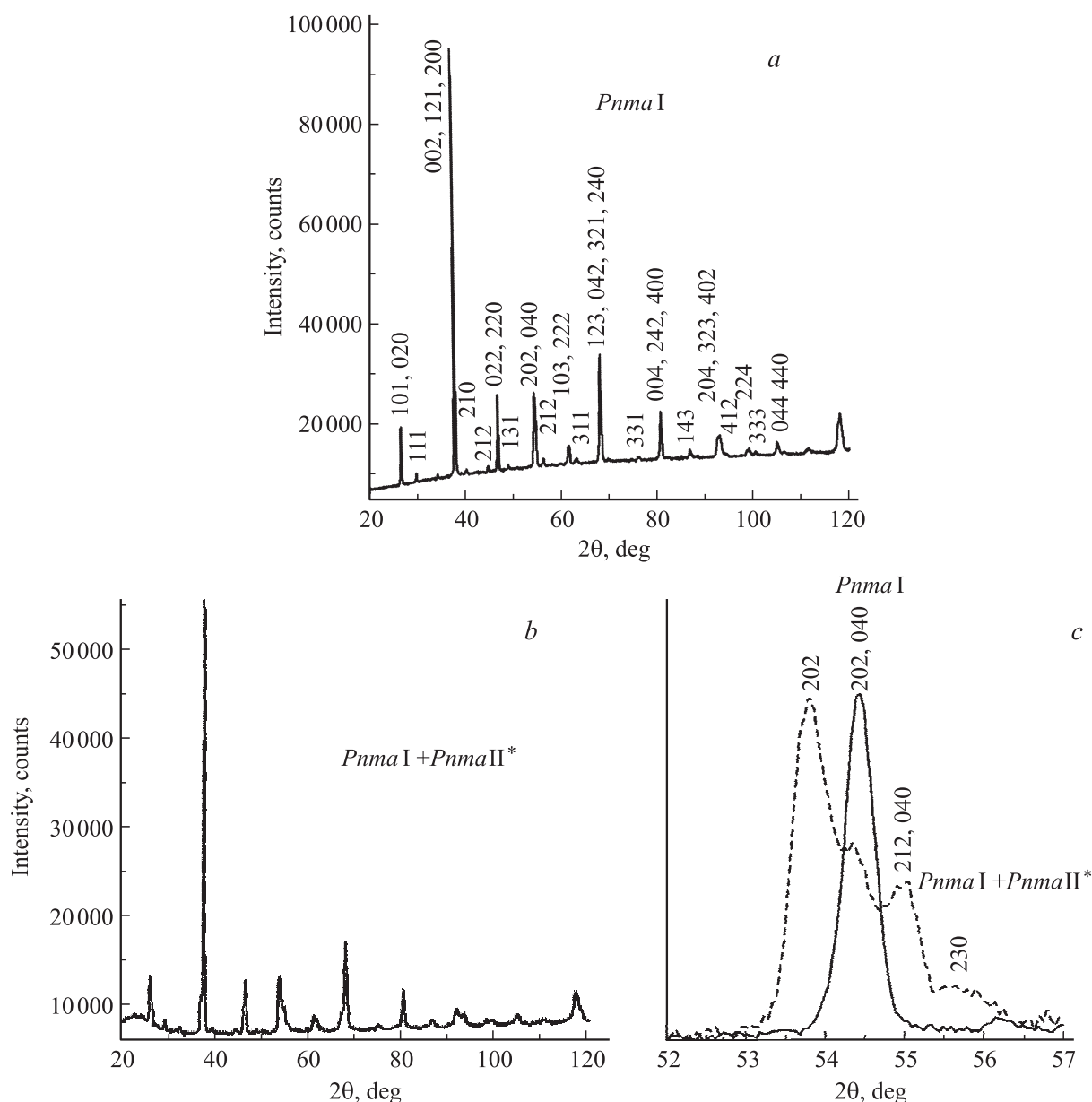


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов закаленного (фаза *Pnma*I) (a), медленно охлажденного (смесь фаз *Pnma*I и *Pnma*II*) (b), и фрагмент дифрактограмм для интервала углов $2\theta = 52\text{--}57^\circ$ (c).

3. Результаты и обсуждение

Ранее при исследовании базового соединения $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ нами было обнаружено, что при переходе из *Pnma*I в *Pnma*II появляется еще одна орторомбическая фаза, которую мы назвали промежуточной фазой *Pnma*II* [4]. Она не является самостоятельной и появляется только при переходе из одной орторомбической фазы в другую.

Согласно рентгеновским данным, синтезированный поликристаллический образец $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ является однофазным и имеет ромбоэдрическую структуру (пространственная группа $R\bar{3}c$). Поскольку в манганитах лантана

существуют обратимые структурные переходы [5], орторомбические фазы (общая пространственная группа *Pnma*) получены отжигом в вакууме при 650°C синтезированного образца с ромбоэдрической структурой.

Данные по титрованию показывают, что в ромбоэдрической структуре находится порядка 32% ионов Mn^{4+} , а после вакуумного отжига количество Mn^{4+} составляет 5%. Это означает, что количество ионов Mn^{4+} равно количеству примеси бария, т.е. соединения после вакуумного отжига имеет стехиометрический состав по кислороду ($\delta = 0$). Отсюда следует, что в манганитах, легированных двухвалентной примесью, в чистом виде фазу *Pnma*II, в которой должны присутствовать только ионы Mn^{3+} , получить нельзя, поскольку уже при синтезе

Параметры решетки фазы $PnmaI$ образца $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$, отожженного в вакууме при температуре 650°C с различной длительностью отжига $t_{\text{ан}}$ с последующей закалкой в жидкий азот

$t_{\text{ан}}, \text{h}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
5	5.528(2)	7.856(3)	5.531(2)	240.2(3)
7	5.529(2)	7.864(3)	5.534(2)	240.6(3)
8	5.529(2)	7.867(3)	5.535(2)	240.7(3)

на воздухе часть Mn^{3+} переходит в Mn^{4+} , причем его минимальное количество равно количеству примеси ($\delta = 0$).

В легированном барием соединении параметры решетки и объем ячейки фаз увеличиваются по сравнению с базовым соединением $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ [3]. Это связано с тем, что ионный радиус Ba_{2+} (1.35Å) значительно больше ионного радиуса La^{3+} (1.15Å).

Из рентгеновских данных следует, что в синтезированном соединении $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{3+\delta}$ с ростом длительности вакуумного отжига ромбоэдрическая фаза начинает переходить в орторомбическую фазу $PnmaI$, количество которой растет [1]. После вакуумного отжига в течение 4 h, когда ромбоэдрическая фаза исчезает, вместо фазы $PnmaI$ образуется смесь орторомбических фаз $PnmaI$ и $PnmaII^*$ со стехиометрическим составом по кислороду. Как было показано нами в работе [1], дальнейшее увеличение длительности вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением приводит к флуктуационному изменению парциального соотношения орторомбических фаз. Такое поведение является необычным для соединения со стехиометрическим составом по кислороду ($\delta = 0$). Ранее на примере базового соединения нами было показано, что LaMnO_3 со стехиометрическим составом является стабильным и сохраняет структурное состояние без изменения при вакуумном отжиге вплоть до распада на окислы [4].

Согласно рентгеновским данным, в образце с медленным охлаждением формируется смесь орторомбических фаз $PnmaI$ и $PnmaII^*$ (рис. 1, b), их соотношение и параметры решетки с длительностью вакуумного отжига практически не меняются и составляют $a = 5.557(2) \text{Å}$, $b = 7.787(3) \text{Å}$, $c = 5.541(2) \text{Å}$ для $PnmaI$ и $a = 5.636(2) \text{Å}$, $b = 7.728(3) \text{Å}$, $c = 5.531(2) \text{Å}$ для $PnmaII^*$. После закалки формируется только фаза $PnmaI$ (рис. 1, a), параметры решетки которой стабильны и практически не меняются с длительностью вакуумного отжига (см. таблицу). На рис. 1, c приведен фрагмент дифрактограмм для интервала углов $2\theta = 52-57^\circ$. Таким образом, флуктуации исчезают при медленном охлаждении и закалке и существуют только при быстром охлаждении после вакуумного отжига.

Поскольку параметры решеток орторомбических фаз близки, при наличии смеси фаз рентгенографически разделить их очень трудно. Однако с помощью мессбауэ-

ровской спектроскопии легко идентифицировать каждую фазу и оценить ее вклад.

Для мессбауэровских исследований в соединении было введено 2 at.% ^{57}Fe . Из оценки величин изомерных сдвигов ($0.36-0.37 \text{mm/s}$) следует, что железо в соединении во всех фазах находится в трехвалентном состоянии. Катион Fe^{3+} замещает Mn^{3+} . Поскольку ионы Fe^{3+} и Mn^{3+} имеют близкие ионные радиусы, то такое замещение не вносит заметных структурных искажений в решетку.

Мессбауэровский спектр синтезированной ромбоэдрической фазы для соединения, легированного барием, имеет относительно узкие линии; он обрабатывался одним дублетом ($\Delta = 0.32 \text{mm/s}$, $IS = 0.36 \text{mm/s}$, $\Gamma = 0.33 \text{mm/s}$).

Мессбауэровские спектры смеси орторомбических фаз представляют собой сильно уширенные квадрупольно-расщепленные дублеты, что может быть обусловлено суперпозицией нескольких подспектров с разными значениями квадрупольного расщепления Δ . В качестве примера на рис. 2 приведено несколько мессбауэровских спектров для образцов, отожженных в вакууме с разной длительностью и быстро охлажденных до комнатной температуры. Для обработки спектров использовалась программа DISTRI из комплекса программ MStools [6] и определялись распределения квадрупольных расщеплений $P(\Delta)$, которые для нескольких мессбауэровских спектров приведены на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что распределение $P(\Delta)$ имеет три максимума, которые, как показано в нашей работе [7], соответствуют трем орторомбическим фазам, а не двум, как следует из рентгеновского анализа. Первый максимум в распределении $P(\Delta)$ — с максимальным значением Δ — имеет локальное окружение, соответствующее фазе $PnmaII$ с максимальными искажениями решетки, связанными с эффектом Яна–Теллера. Третий максимум в $P(\Delta)$ — с минимальным значением Δ — имеет локальное окружение, соответствующее фазе $PnmaI$ с минимальным искажением окружения, которая является более симметричной по сравнению с $PnmaII$ [4,7]. Второй максимум в $P(\Delta)$ соответствует промежуточной фазе $PnmaII^*$.

Наличие трех сосуществующих фаз означает, что исследуемая система является термодинамически неравновесной [8,9].

В легированном барием манганите лантана стехиометрического состава после быстрого охлаждения относительные интенсивности трех максимумов в распределении $P(\Delta)$ сильно флуктуируют с длительностью вакуумного отжига (рис. 3, a).

Мессбауэровские спектры образцов, отожженных в вакууме с разной длительностью отжига и затем медленно охлажденных, практически идентичны (рис. 4, a). Соответствующее распределение $P(\Delta)$ приведено на рис. 4, b. При медленном охлаждении система должна

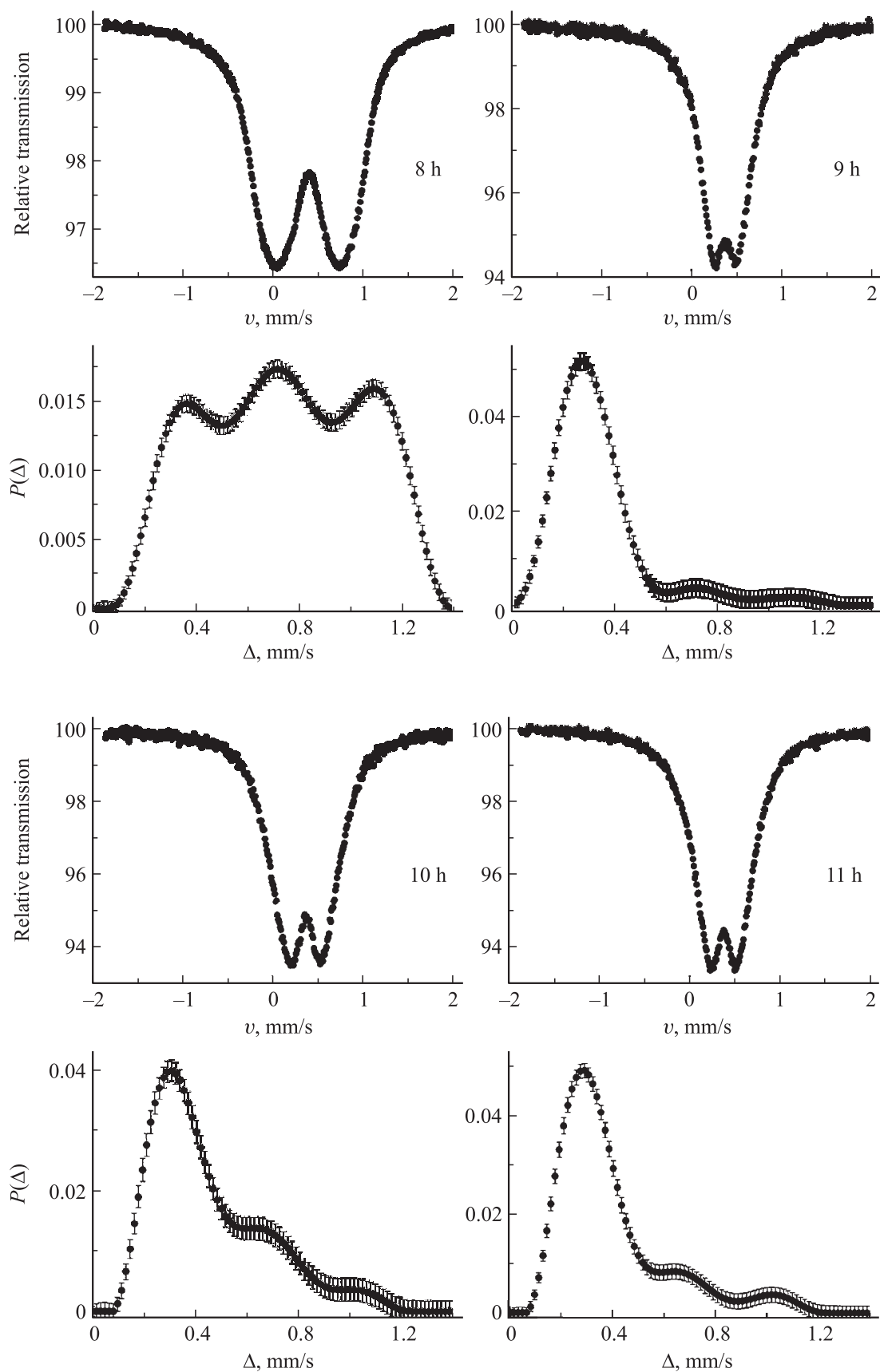


Рис. 2. ^{57}Fe мессбауэровские спектры, измеренные при комнатной температуре (вверху), и соответствующие распределения $P(\Delta)$ (внизу) для смеси трех орторомбических фаз в $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$ для разных времен вакуумного отжига с последующим быстрым охлаждением образцов.

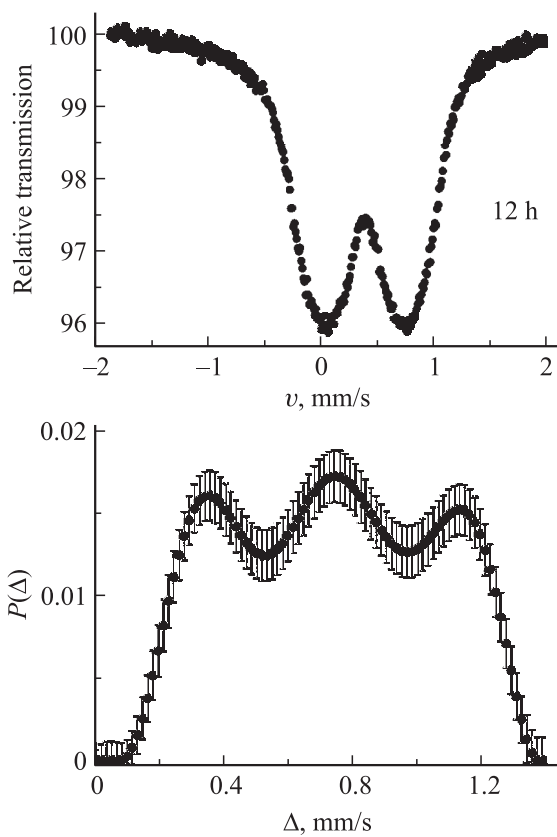


Рис. 2 (продолжение).

стремиться к квазиравновесному состоянию. Зависимость интенсивностей трех максимумов, соответствующих трем орторомбическим фазам, от длительности вакуумного отжига с последующим медленным охлаждением показана на рис. 3, b. Из распределения $P(\Delta)$ для медленно охлаждаемой системы следует, что после 4 h вакуумного отжига, когда исчезает ромбоэдрическая фаза, в смеси трех орторомбических фаз $PnmaI$ доминирует. С ростом длительности вакуумного отжига интенсивности максимумов сначала монотонно меняются, а затем приходят к практически равновероятному соотношению (равновероятное парциальное соотношение фаз). Можно считать, что после длительного вакуумного отжига (более 6 h) с последующим медленным охлаждением система приходит к квазиравновесному состоянию.

Из распределения $P(\Delta)$ следует, что независимо от условий вакуумного отжига позиции максимумов в каждой фазе как для медленного, так и для быстрого охлаждения [1] после вакуумного отжига практически не меняются. Это означает, что в каждой фазе локальное окружение практически стабильно и не зависит от условий термообработки, меняется только парциальное соотношение орторомбических фаз.

Закалка фиксирует только одну фазу $PnmaI$ с постоянными мессбауэровскими параметрами ($\Delta = 0.24$ mm/s, $IS = 0.37$ mm/s, $\Gamma = 0.32$ mm/s) (рис. 4, c).

Из рис. 3, b следует, что при медленном охлаждении и закалке образцов флуктуации структурных изменений отсутствуют.

На основании анализа полученных экспериментальных данных для легированного барием соединения $La_{0.95}Ba_{0.05}Mn_{0.98}Fe_{0.02}O_{3+\delta}$ можно предположить следующую схему структурных превращений. В манганитах лантана с ян-теллеровскими ионами существует ян-теллеровская температура (T_{J-T}), обусловленная кооперативным эффектом Яна–Теллера, при которой происходит переход орбитальный порядок–беспорядок [10]. В этом случае при вакуумном отжиге, когда температура выше T_{J-T} , орбитальный порядок исчезает, фазы $PnmaII$ и $PnmaII^*$ перестают существовать, и должна присутствовать только фаза $PnmaI$. Экспериментальные данные показывают, что закалка образцов от такой температуры как раз фиксирует фазу $PnmaI$. В этом состоянии отсутствует ян-теллеровская (J–T) мода, присутствует только тилтинговая (T) мода (поворот октаэдров MnO_6). При температуре ниже T_{J-T} появляется орбитальный порядок и начинают формироваться все орторомбические фазы.

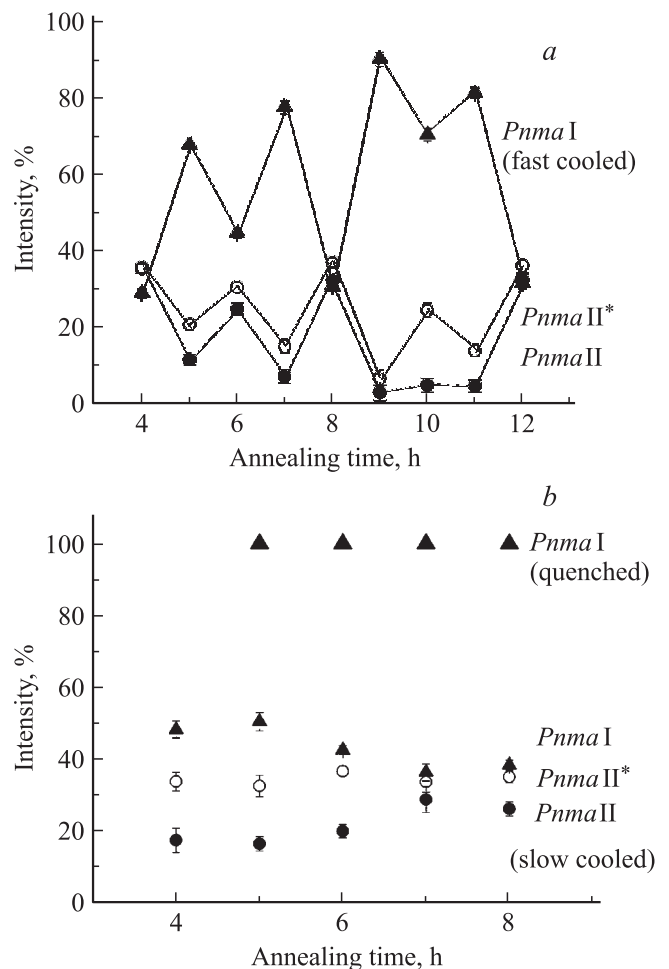


Рис. 3. Интенсивность максимумов в распределении $P(\Delta)$ (рис. 2) в зависимости от длительности вакуумного отжига для быстро охлажденного (a), медленно охлажденного (внизу) и закаленного в жидкий азот (вверху) образцов (b).

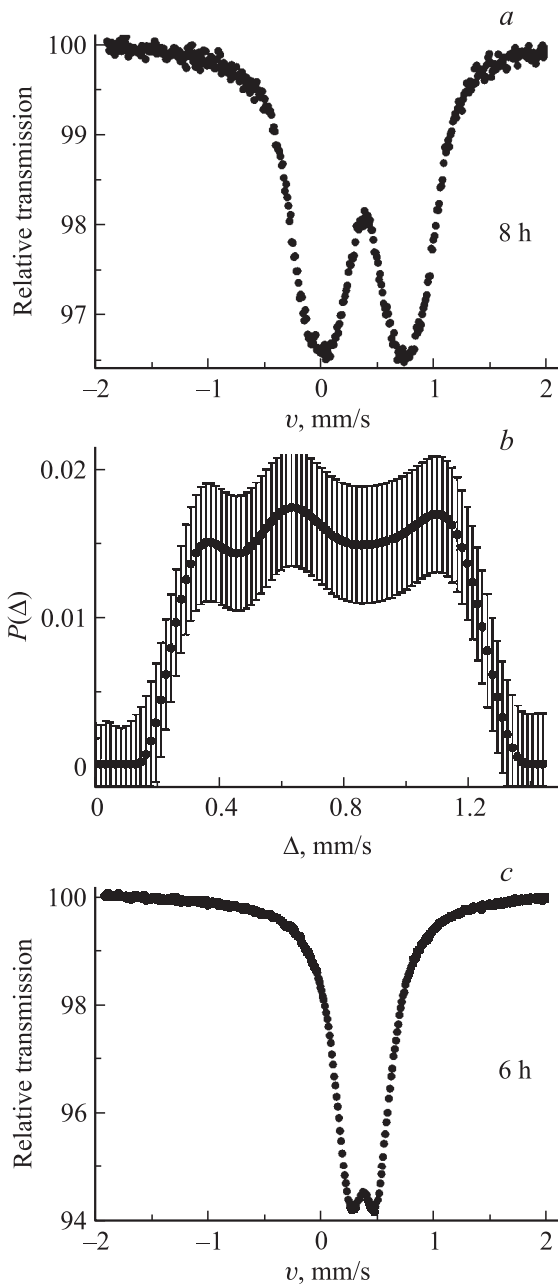


Рис. 4. ^{57}Fe мессбауэровский спектр, измеренный при комнатной температуре (a), и соответствующее распределение $P(\Delta)$ (b) для образца, отожженного в течение 8 h и медленно охлажденного до комнатной температуры, c — ^{57}Fe мессбауэровский спектр образца, отожженного в течение 6 h и закаленного в жидкий азот.

При медленном охлаждении формируется квазиравновесное состояние, которое характеризуется наличием трех орторомбических фаз [11].

Можно предположить, что при быстром охлаждении система попадает в область температур, где тилтинговая и ян-теллеровская моды равновероятны, и становится неустойчивой. В таком неустойчивом состоянии появляются конкурирующие процессы, связанные с изменением вклада ян-теллеровской моды. Это может привести

к флуктуациям структурных соотношений в термодинамически неравновесной системе, состоящей из трех орторомбических фаз. Возможно, наличие промежуточной фазы $PnmaII^*$ способствует образованию такого неустойчивого состояния и облегчает структурные переходы между фазами.

Явления, наблюдаемые нами в соединении $\text{La}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Mn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_3$, требуют дальнейших исследований. Однако мы предполагаем, что наличие флуктуаций соотношения орторомбических фаз при определенных условиях термообработки может быть обусловлено стохастическими процессами, происходящими в термодинамически неравновесных системах при наличии в них неустойчивых состояний [12].

4. Заключение

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции исследованы термодинамически неравновесные состояния в манганите лантана, легированном 5 at.% Ba, со стехиометрическим составом по кислороду в зависимости от условий охлаждения образца (закалка в жидкий азот, быстрое и медленное охлаждение) после вакуумного отжига. Медленное охлаждение приводит систему к квазиравновесному состоянию, в котором присутствуют три орторомбические фазы. При закалке от температуры выше ян-теллеровской температуры, когда разрушается орбитальный порядок, формируется одна фаза $PnmaI$. При быстром охлаждении после вакуумного отжига возникают флуктуации парциального соотношения орторомбических фаз.

Список литературы

- [1] V. Sedykh, V.S. Rusakov, V.V. Kveder, I.I. Zver'kova, V.I. Kulakov. *Mater. Lett.* **96**, 82 (2013).
- [2] R. Englman. *The Jahn–Teller effect in molecules and crystals*. Wiley-Interscience, N. Y.–London (1972). 350 p.
- [3] В.Д. Седых, В.С. Русаков, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. *ФТТ* **54**, 3, 555 (2012).
- [4] V. Sedykh, G.E. Abrosimova, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **418**, 3–4, 144 (2005).
- [5] V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zver'kova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. *Physica C* **433**, 189 (2006).
- [6] В.С. Русаков. *Изв. РАН. Сер. физ.* **7**, 1093 (1999).
- [7] V. Sedykh, V.S. Rusakov. *AIP Conf. Proc.* **108**, 1258 (2010).
- [8] И.М. Шмыгько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 9, 1834 (2009).
- [9] A.B. Beznosov, E.L. Fertman, V.A. Desnenko, A. Feher, M. Kajnakova, C. Ritter, D. Khalyavin. *Low Temp. Phys.* **35**, 6, 571 (2009).
- [10] T. Chatterji, B. Ouladdiaf, P. Mandal, B. Ghosh. *Solid State Commun.* **131**, 2, 75 (2004).
- [11] В.Е. Найш. *ФММ* **85**, 6, 5 (1998).
- [12] А.А. Кацнельсон. *Физика неравновесных конденсированных систем (синергетические аспекты)*. МГУ, М. (2004). 100 с.